

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-262625

⑫ Int.Cl. ¹	識別記号	序内整理番号	⑬ 公開 昭和60年(1985)12月26日
B 29 C 55/12	C E S	7425-4F	
C 08 J 5/18		7446-4F	
// B 29 C 55/14		7425-4F	
B 32 B 27/32		6762-4F	
B 29 K 23/00		4F	
B 29 L 9/00		4F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全 6 頁)

④発明の名称 ポリプロピレンフィルム

⑤特願 昭59-118127

⑥出願 昭59(1984)6月11日

⑦発明者 岡本朋己 徳山市大字徳山6684番地
 ⑧発明者 脇野哲夫 徳山市大字久米327番地の61
 ⑨発明者 藤山光美 山口市大字名田島2670番地
 ⑩発明者 河村好正 新南陽市福川2612番地の111
 ⑪出願人 徳山曹達株式会社 徳山市御影町1番1号

明細書

1. 発明の名称

ポリプロピレンフィルム

2. 特許請求の範囲

表面の凹凸が複数の弧状の凸部によって形成され、該凸部の少なくとも一方向における平均間隔 λ が $100 \sim 300 \mu\text{m}$ で、且つ表面の平均粗さ R_a が $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ であるポリプロピレンフィルム。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリプロピレンを基材とした新規な表面構造を有するポリプロピレンフィルムに関する。詳しくは、鉛筆、ボールペン等による筆記性に優れたポリプロピレンフィルムである。

ポリプロピレンフィルムは、優れた耐水性、耐薬品性及び強度を有しているため、包装用フィルム、ラベル等の用途に広く利用されている。ところが、一般にポリプロピレンフィ

ルムは表面が平滑であり、しかも表面に官能基を持たないために、鉛筆やボールペンのような筆記用具による筆記性が極めて悪いという欠点を有している。そのため、従来より筆記性を改良した種々のポリプロピレンフィルムが提案されている。例えば、フィルムの表面を、エンボス法、サンド・ブラスト法、ワイヤーブラッシング法などの機械的方法、或いは溶剤によるケミカルエフチングなどの化学的方法によつて粗面化し、筆記性を改良したポリプロピレンフィルムがある。これらのフィルムは、ある程度の筆記性の改良は認められるが、未だ充分でない。即ち、筆記性を評価する基準として、筆記された線の濃さ及び筆記された線の鮮明さの2つがあるが、前記機械的方針によつて粗面化されたポリプロピレンフィルムは、一般に表面の凹凸間隔が大きく、筆記された線のにじみがひどく、鮮明さにおいて充分とは言えない。また、上記フィルムにおいて、鮮明さを改良するために

凹凸間隔を狭くすると、凹凸の深さが十分とれず、筆記された線の濃さが不充分となるという問題を生ずる。一方、化学的方法によつて粗面化されたポリプロピレンフィルムは、形成される凹凸の深さに限界があり、筆記された線が薄いという欠点を有する。

本発明者等は、鉛筆やボールペン等の筆記用具によつて鮮明で、しかも濃い線が筆記可能なポリプロピレンフィルムを開発すべく研究を重ねた。その結果、弧状の凸部によつて特定の凹凸が表面に形成されたポリプロピレンフィルムが、所期の目的を達成し得ることを見い出し本発明を完成した。

本発明は、表面の凹凸が複数の弧状の凸部によつて形成され、該凸部の少なくとも一方における平均間隔が100～300μmで、且つ表面の平均粗さ(Ra)が0.5～2μmであるポリプロピレンフィルムである。

なお、本発明において、凸部の平均間隔 ℓ は、第1図に示すようにフィルム面の少なく

とも一方向において、フィルムの断面の凹凸を測定長さL(10mm)の間で記録し、凹凸の最大の凸部と最深の凹部の差(Rw&x)の1/3以上の大さの凹凸が現われる間隔を $\ell_1, \ell_2, \ell_3, \dots, \ell_n$ とし、次式により求めた値である。

$$\ell = \frac{1}{n} \left\{ \frac{n}{L} \sum_{i=1}^n \ell_i \right\}$$

また、前記した凹凸の深さを表わすRaとは、第2図に示すように測定長さL(10mm)におけるフィルムの断面曲線について、その中心線をゼロとした式を $r(x)$ とし、次式により求めた値である。

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |r(x)| dx$$

本発明のポリプロピレンフィルムは、表面の凹凸が複数の弧状の凸部によつて形成される。上記弧状の凸部は、完全な円の形状をしているものに限定されるものではなく、梢円状或いはこれらの部分的な形状を全て含むものである。また、弧状の凸部の大きさは特に

測定されないが、一般に曲率半径が7.5～25.0μm、好ましくは7.5～18.0μmが好適である。

本発明において、上記複数の弧状の凸部は、それによつて形成されるフィルム表面の凸部の平均間隔(ℓ)が100～300μm、好ましくは100～200μmであり、且つ平均粗さ(Ra)が0.5～2μm、好ましくは1～1.9μmとなるように形成されていることが、優れた筆記性を発揮するために必要である。即ち、平均間隔(ℓ)が前記範囲より大きいと、フィルムに筆記された線のにじみが生じ、鮮明さが不充分となる。一方、平均間隔(ℓ)は、小さいほどフィルムに筆記された線の鮮明さは増すが、前記範囲以下とすることは技術的に困難なばかりでなく、線の濃さが低下する傾向にある。また、平均粗さ(Ra)が前記範囲より小さいと、フィルムに筆記された線が薄く、逆に該範囲より大きいと、フィルムに筆記された線は濃くなるが、にじみ易く鮮明さに欠ける傾

向がある。

従つて、複数の弧状の凸部によつて形成されるフィルム表面における凸部の平均間隔 ℓ 及び平均粗さRaが夫々前記範囲を満足することによつて、初めて筆記性の良好なポリプロピレンフィルムとなるのである。また、弧状の凸部によつて凹凸が形成されているので、筆記される線の濃さに方向性がないという利点をも有する。

本発明のポリプロピレンフィルムは、前記表面性状を有するものであれば他の性状は特に制限されない。例えば、「フィルム」は本発明において特に厳密な意味を有するものではなく「シート」をも包含するものである。また、ポリプロピレンフィルムは、単層、複層等に特に限定されない。更に、材質のポリプロピレンは、プロピレンの單独重合体に限らず、プロピレンとエチレン、ブテン-1等の他のα-オレフインとの共重合体が一般的である。

本発明のポリプロピレンフィルムを製造する方法は、特に制限されるものではない。代表的な方法を例示すれば、ポリプロピレン中の β 晶の含有量を表す χ 値が0.3~0.5であり、かつ、 β 球晶の直径が5~30μm、表面における β 晶の密度が、50,000個/cm以上、1,500,000個/cm以下であるポリプロピレンシート又は該ポリプロピレンシートと他のポリプロピレンを積層した積層シートを、該シート温度が130°Cを越えてから延伸を開始するまでの時間を15秒以下とし、且つ140°Cより高く145°Cより低い温度で一軸方向に延伸し、次いで145°C~155°Cの温度で二軸方向に延伸する方法が挙げられる。

上記方法において、延伸されるポリプロピレンシートのポリプロピレン中の β 晶直径が5μm以下であると、延伸に至るまでの加熱の段階において β 晶の α 晶への転化率が著しく高くなり、得られるフィルム表面の凸部の平均間隔が小さくなり、目的とするフィルム

が得られ難い。また、 β 晶直径が30μm以上、あるいは β 晶の密度が50,000個/cm以下であると、延伸の結果生成する粗面の密度、即ち、凸の平均間隔 R_a が大きくなり、良好な筆記性が得られない。なお、前記方法で用いる原料ポリプロピレンのメルトフローインデンクス（以下M_f、F_f、Eという）は3~108/10分のものが好適である。また、前記した特定量の β 晶を得るために、原料ポリプロピレンに α -キナクリドン等の β 晶核剤を添加してもさしつかえない。

前記した特定量の β 晶を有するポリプロピレンシートを、該シートの温度が130°Cを越えて延伸を開始するまでの時間が、前記時間を越えると、 β 晶の α 晶への転化率が高くなり、得られるフィルム表面の粗化密度、即ち、凸部の平均間隔が小さくなる。また、一軸方向の延伸温度が前記範囲より低いと、得られるフィルム表面の平均粗さ R_a が小さくなり、本発明の目的とするフィルムを得ること

とができない。上記、一軸方向の延伸温度が前記範囲より高いと、 β 晶のほとんどが溶融してしまい、これを延伸して得られるフィルムは表面の平均粗さ R_a が小さく、また、延伸時にフィルムの破断が起こり易くなる。前記ポリプロピレンシートの一軸方向（縦方向でも横方向であつてもよい）への延伸倍率は、一般に3~6倍、特に4~5倍が適当である。一方、二軸方向の延伸温度が前記範囲より低いと、延伸時フィルムの破断が起こり易く、充分な延伸を行なうことができない。そのため、フィルム表面の平均粗さを大きくすることができます、本発明の目的とするフィルムを得ることができない。また、二軸方向の延伸温度が前記範囲より高いと、得られるフィルム表面の平均粗さが小さくなり、上記と同様に本発明の目的とするフィルムを得ることができない。前記二軸方向（通常は横方向）への延伸倍率は、一般に3~12倍、特に6~10倍が適当である。

本発明のポリプロピレンフィルムは、鉛筆、ボールペン等による筆記性が極めて良好であり、しかも透明性も良好であるため、試験用ラベル、印刷用紙、トレーシングペーパー、食品包装用等の用途に好適である。また、本発明のポリプロピレンフィルムは筆記性のみでなく、その表面の特異な性状により、アンチプロッキング性に優れ、しかも印刷性も極めて良好であり、これらの性質を利用した用途においても充分使用可能である。

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。尚、筆記性は、下記の方法により評価した。

I) 測 さ

試料フィルム表面を、鉛筆硬度Bの鉛筆で2cm×2cmの面積となるように塗りつぶし、このフィルムを白紙上に重ね、該部分の明度をJIS Z 8721準拠「標準色票」の明度スケールと比較し、その色番号を示した。

II) にじみの程度

試料フィルム表面に、鉛筆硬度Bの鉛筆で一本の線を引き、にじみの程度を下記の4ランクに分け評価した。

- ◎ ほとんどにじまない
- わざかににじむ
- △ にじむ
- × かなりにじむ

以下余白

実施例1-3, 比較例1-4

表-1に示す各種ポリプロピレン樹脂を用い、Tダイ押出機により、表-1に示す各種条件でシート状に押出成形し、厚さ750μmの各種X値、β晶直径、およびβ晶密度を有するポリプロピレンシートを作成した。次にこれらのシートを加熱ロール延伸機により、シート温度が130°Cを越えて延伸を開始するまでの時間が8秒の条件で予熱し、142°Cにおいて縦方向に5倍延伸した。次にこの縦延伸シートを空気加熱式横延伸機を用い、150°Cにおいて10倍延伸した。得られたフィルムの粗面状態、および鉛筆による筆記性を表-1に示す。

表 - 1

No	原料ポリプロピレン		押出条件		原反シート			フィルム粗面状態		筆記性	
	MFI (g/10分)	γ-キナクリドン 添 加 量 (p.p.m)	シリンド 温 度 (°C)	チルロール 温 度 (°C)	X 値	β晶直径 (μm)	β晶密度 (個/cm ²)	Ra (μm)	δ (μm)	高さ	にじみ 程 度
比較例1	1.8	0	250	70	0	—	—	0.02	1000	測定不能	測定不能
比較例2	7.8	0	280	70	0.18	40	5,000	0.05	760	N 8	○
実施例1	7.8	1	220	70	0.45	15	100,000	0.85	300	N 3	○
実施例2	7.8	0	250	70	0.30	7	1,000,000	0.52	160	N 5	◎
比較例3	7.8	1	250	30	0.23	2	1,200,000	0.09	100	N 8	○
実施例3'	7.8	1	250	90	0.48	20	800,000	1.21	180	N 25	◎
比較例4	7.8	10	220	90	0.71	7	2,500,000	0.09	100	N 8	○

注) X値とは、ポリプロピレンシートのX線回折を測定し、下記式から算出される値をいう。

$$X = \frac{h\beta}{h\beta + h\alpha_1 + h\alpha_2 + h\alpha_3}$$

但し、 $h\beta$ は β 晶 (110) 面による回折強度 (高さ)

$h\alpha_1$ は α 晶 (110) 面による回折強度 (高さ)

$h\alpha_2$ は α 晶 (040) 面による回折強度 (高さ)

$h\alpha_3$ は α 晶 (130) 面による回折強度 (高さ)

実施例4-5、比較例5-7

実施例3において、ポリプロピレンシートの綫延伸条件のうち、加熱ロールの回転数および温度を変えることにより、表-2に示す各条件で綫方向に5倍延伸を行ない、次いで空気加熱式横延伸機により150°Cで10倍延伸した。綫延伸時の延伸性、および得られたフィルムの粗面状態、鉛筆による筆記性の結果を表-2に示す。

以下余白

表一 2

M	綫延伸温 (°C)	横延伸性	フィルム粗面状態		綫延伸温 (°C)	綫延伸性	筆記性	
			R _a (μm)	ε (μm)			R _a (μm)	ε (μm)
実施例4	144	良好	2.10	6.00	142	良好	1.21	1.80
実施例5	147	良好	1.78	2.40	145	良好	1.46	2.20
比較例5	150	良好	1.21	1.80	2.5	良好	0.45	2.80
比較例6	158	良好	0.78	4.20	4	良好	0.38	4.00
比較例7	158	良好	0.78	4.20	8	良好	0.23	4.80

実施例6-7、比較例8-9

実施例3と同様にして得た綫延伸シートを、空気加熱式横延伸機を用いて、表-3に示す各温度で延伸した。横延伸性および得られたフィルムの粗面状態、鉛筆による筆記性の結果を表-3に示す。

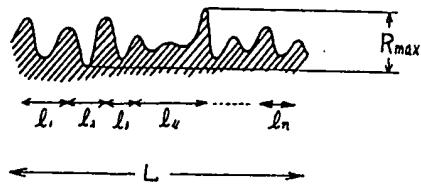
以下余白

表一 3

M	綫延伸温 (°C)	横延伸性	フィルム粗面状態		横延伸性	にじみ
			R _a (μm)	ε (μm)		
比較例8	144	良好	2.10	6.00	N 5	X
実施例6	147	良好	1.78	2.40	N 3	O
実施例7	150	良好	1.21	1.80	N 2.5	◎
比較例9	158	良好	0.78	4.20	N 4	△

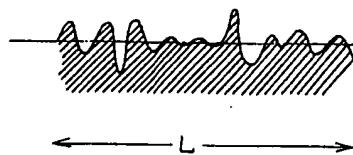
4. 図面の簡単な説明

第1図は、フィルム表面の凸部の平均間隔 ℓ を求める方法を示すフィルムの断面図。第2図はフィルム表面の平均粗さ R_a を求める方法を示すフィルムの断面図である。



第1図

特許出願人
徳山電機株式会社



第2図